

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 467 194 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **91111378.5**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C01B 13/32**, C01G 19/02,  
C01G 3/02, C01G 9/02

(22) Anmeldetag: **09.07.91**

(30) Priorität: **21.07.90 DE 4023278**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**22.01.92 Patentblatt 92/04**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE**

(71) Anmelder: **MESSER GRIESHEIM GMBH**  
**Hanauer Landstrasse 330**  
**W-6000 Frankfurt/Main 1(DE)**

(72) Erfinder: **Gross, Gerhard, Dr.**

**Bengdbruchstrasse 34**

**W-4156 Willich 4(DE)**

Erfinder: **Leinberger, Klaus**

**Ackerstrasse 34**

**W-4156 Willich 1(DE)**

Erfinder: **Vetter, Johannes, Dr.**

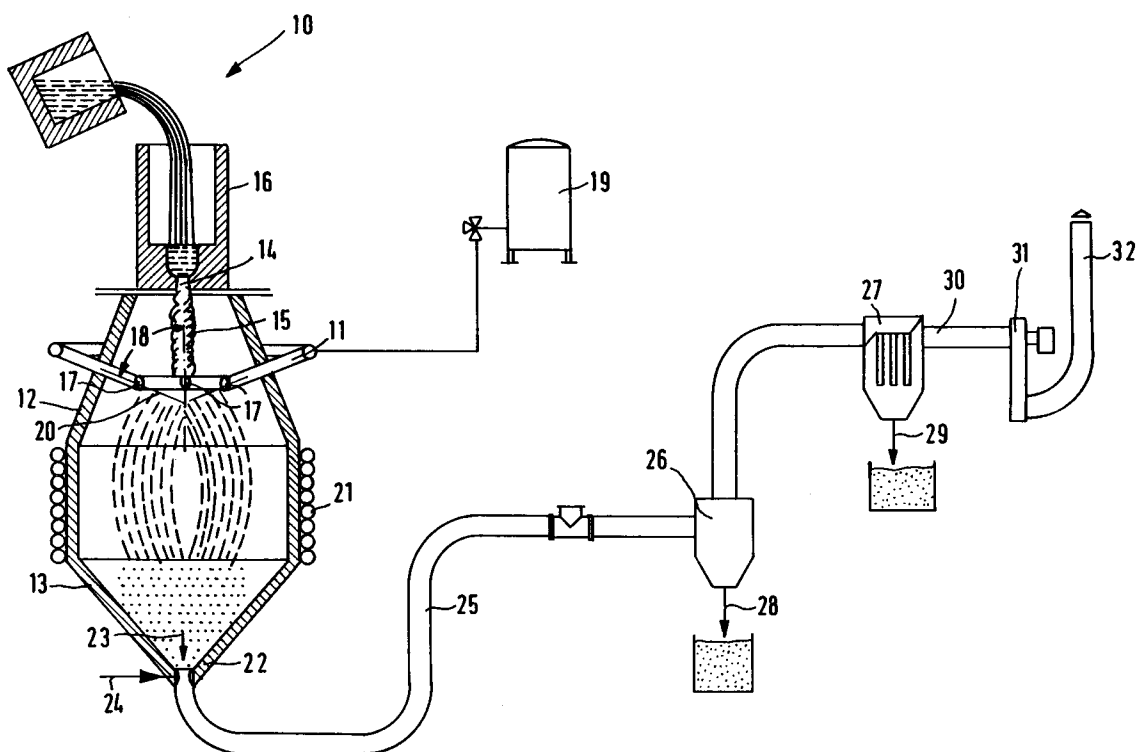
**Steinstrasse 14**

**W-4156 Willich 2(DE)**

(54) **Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Metalloxidpulver.**

(57) Die Erfindung besteht darin, daß bei einem Verfahren und einer Vorrichtung zur Herstellung von Metalloxidpulver eine Metallschmelze mit Sauerstoff beaufschlagt wird, wobei in einem Arbeitsgang durch

den Sauerstoff (20) die vorzugsweise als Metallstrahl (15) vorliegende Metallschmelze zerstäubt und gleichzeitig die entstehenden Metallpartikel oxidiert werden.



EP 0 467 194 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Metalloxidpulvern, z. B. Pulver der Metalloxide Zinnoxid, Zinkoxid, Titanoxid, Bleioxid, Kupferoxid.

Zinnoxidpulver wird als weißer Farbgrundstoff für Glasuren und Emailen verwendet, da es von Wasser, Säuren und Alkalilaugen nicht angegriffen wird. Außerdem ist es thermisch sehr widerstandsfähig (Sublimationspunkt  $\geq 1.800^\circ\text{C}$ ).

Bekanntgeworden ist die Herstellung von Zinnoxidpulver in zwei Schritten, und zwar die Herstellung von Zinnpulver in einem ersten Schritt und danach in einem zweiten Schritt die getrennte Oxidation des Zinnpulvers in einem Ofen. Dabei wird das Zinnpulver im Ofen, z. B. Drehtrommelofen, auf Reaktionstemperatur erhitzt und durch Zugabe von Luft oxidiert. Der Oxidationsprozess ist langsam und mit einem hohen Energieeinsatz zum Betreiben des Ofens verbunden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein einfaches Verfahren und eine einfache Vorrichtung zur Metalloxidpulverherstellung zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß eine Metallschmelze mit Sauerstoff beaufschlagt wird, wobei bevorzugt in einem Schritt/Arbeitsgang durch den Sauerstoff, die vorzugsweise als Metallstrahl vorliegende Metallschmelze zerstäubt und gleichzeitig die entstehenden Metallpartikel oxidiert werden. Durch die Erfindung wird es somit möglich, in einem einzigen Schritt sowohl die Metallpulverherstellung und auch die Oxidation des Metallpulvers durchzuführen, so daß in besonders einfacher Weise das Metalloxid in Pulverform entsteht.

Weitere vorteilhafte Verfahrensmerkmale sowie eine besonders günstige Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens sind in den Ansprüchen 2 bis 14 angegeben.

In der Zeichnung ist eine Schmelzvorrichtung mit 10, eine Zerstäubungsvorrichtung mit 11, eine der Zerstäubungsvorrichtung 11 zugeordnete und mit der Schmelzvorrichtung 10 verbundene Brennkammer mit 12 sowie ein am Ende der Brennkammer 12 angeordneter Auffangtrichter mit 13 gekennzeichnet.

In der Schmelzvorrichtung 10 wird auf ca.  $900^\circ\text{C}$  bis  $1200^\circ\text{C}$  überhitztes Zinn durch einen Auslauf 14 auf einen Durchmesser von 1 bis 10 mm geformt und fällt als Metallstrahl 15 in die Brennkammer 12. Das Zinn wird dabei entweder in einem separaten Ofen geschmolzen und in den Tundish 16 abgegossen oder direkt in dem als Ofen ausgebildeten Tundish geschmolzen und überhitzt.

Die Zerstäubungsvorrichtung 11 weist eine Ringspaltdüse oder mehrere konzentrisch angeordnete Einzeldüsen 17 mit fest vorgegebenem An-

stellwinkel 18 auf und ist ferner an eine Sauerstoffversorgung, z. B. einen Hochdrucksauerstofftank 19, angeschlossen.

Der Sauerstoff wird unter Druck und hoher Geschwindigkeit durch die Düsen 17 auf den Metallstrahl 15 gespritzt, wobei der aus den Düsen 17 austretende Sauerstoffstrahl 20 und der lotrecht nach unten ausfließende Metallstrahl 15 einen Winkel 18 bilden, der kleiner als ein rechter Winkel ist.

Der gasförmige oder flüssige Sauerstoff wird bevorzugt mit einem Druck zwischen 5 und 100 bar durch die divergent ausgebildeten Düsen ausgeblasen. Bei Verwendung einer Ringspaltdüse kann zusätzlich der Sauerstoff mit einem Drall austreten.

Bei diesem Druckbereich ist keine Pumpe zur Förderung notwendig. Der Sauerstoff kann flüssig oder gasförmig direkt aus dem Hochdrucksauerstofftank 19 entnommen werden.

Der Winkel 18 zwischen dem Metallstrahl 15 und dem Sauerstoffstrahl 20 liegt bevorzugt zwischen  $50^\circ$  und  $85^\circ$ . Durch den hohen Impuls des auftreffenden Sauerstoffs wird die Metallschmelze zu feinen Partikeln zerstäubt und gleichzeitig das Zinn oxidiert.

Diese Reaktion ist stark exotherm. Das Zinn verbrennt mit weißer, heller Flamme. Es entsteht ein feines, unregelmäßig geformtes, weißes  $\text{SnO}_2$ -Pulver. Ein vorzugsweise mit Wasser gekühlter Mantel 21 kühlt die Brennkammer 12 und führt die Reaktionswärme ( $\Delta H = -1161 \text{ Kcal/kg Sn}$ ) ab.

Der Sauerstoffbedarf entspricht mindestens der stöchiometrischen Menge von  $0,377 \text{ m}^3 \text{ O}_2/\text{kg Sn}$ , wobei bevorzugt reiner Sauerstoff verwendet wird. Es ist jedoch auch möglich, ein die erforderliche Sauerstoffmenge aufweisendes Gasgemisch, vorzugsweise Sauerstoff-Inertgasgemisch zu verwenden, wobei bevorzugt ein flüssiges Sauerstoff-Argon-Gemisch oder Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch verwendet wird.

Das Abgasvolumen entspricht dem Sauerstoff bzw. Inertgasüberschuß, denn das durch die Reaktion gebildete Zinnoxidpulver ist fest.

Das feste Zinnoxidpulver lagert sich im Auffangtrichter 13 ab und wird über einen vorzugsweise am Ausgang 22 des Trichters 13 angebrachten Injektor 23, dem über eine Leitung 24 Luft oder ein Inertgas zugeführt wird und die Leitung 25 einem Zyklon 26 und einem diesen nachgeschalteten Filter 27 weitertransportiert.

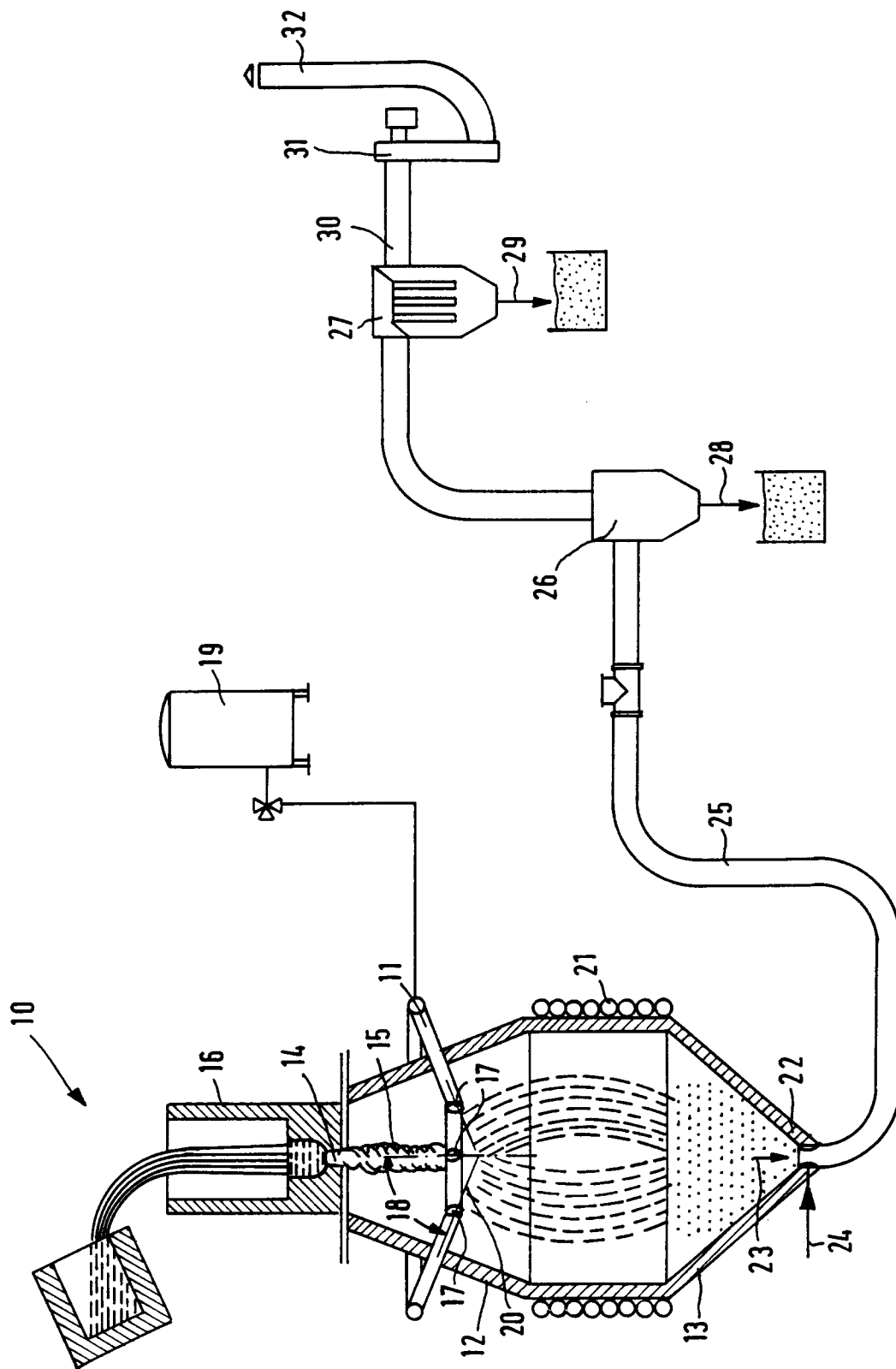
Dem Zyklon 26 und dem Filter 27 wird über Leitungen 28 bzw. 29 das Zinnoxidpulver entnommen. Die Luft- bzw. Inertgaszufuhr dient dabei neben der Pulverförderung bei der Verwendung von reinem Sauerstoff als Reaktionsgas, auch zum Verdünnen des Sauerstoffs im Abgassystem, wodurch sichergestellt ist, daß kein Brand in dem Abgassystem entsteht.

Der Ausgang 30 des Filters 27 steht unter

Zwischenschaltung eines Sauggebläses 31 mit einem Abluftkamin 32 in Verbindung.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Metalloxidpulvern,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß eine Metallschmelze (15) mit Sauerstoff (20) beaufschlagt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß in einem Arbeitsgang durch den Sauerstoff (20) die vorzugsweise als Metallstrahl (15) vorliegende Metallschmelze zerstäubt und gleichzeitig die entstehenden Metallpartikel oxidiert werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß Sauerstoff unter einem Druck von mehr als 5 bar durch eine oder mehrere auf den Metallstrahl (15) gerichtete Düsen (17) gespritzt wird, wobei ein aus einer Düse (17) austretender Sauerstoffstrahl (30) und der lotrecht nach unten aus einer Schmelzkammer (16) ausfließende Metallstrahl (15) einen Winkel (18) miteinander bilden, der kleiner als ein rechter Winkel ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß Sauerstoff (20) mit einem Druck von 5 bis 100 bar auf den Metallstrahl (15) gespritzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Sauerstoffmenge mindestens der stöchiometrischen, zur Oxydation notwendigen, Menge entspricht.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß gasförmiger Sauerstoff verwendet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß reiner flüssiger Sauerstoff verwendet wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die bei der exothermen Metall-O<sub>2</sub>-Reaktion entstehende Wärme, vorzugsweise durch eine Wasserkühlung (21), abgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß Metalloxidpulver, vorzugsweise in einem Trichter (13), aufgefangen und durch ein Gas (24) weitertransportiert wird.
10. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 9,  
gekennzeichnet durch  
eine Schmelzvorrichtung (10), eine Zerstäubungsvorrichtung (11), eine der Zerstäubungsvorrichtung (11) zugeordneten, mit der Schmelzvorrichtung (10) verbundenen Brennkammer (12) und einem am Ende der Brennkammer (12) angeordneten Auffangtrichter (13).
11. Vorrichtung nach Anspruch 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Zerstäubungsvorrichtung (11) ein oder mehrere auf den aus der Schmelzvorrichtung (10) ausfließenden Metallstrahl (15) gerichtete Düsen (17) aufweist, die an eine Sauerstoffversorgung (19) angeschlossen sind.
12. Vorrichtung nach Anspruch 10 oder 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Brennkammer (12) einen vorzugsweise mit Wasser gekühlten Mantel (21) aufweist.
13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 12,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß an dem Ausgang (22) des Auffangtrichters (13) ein Injektor (23) sowie über eine Leitung (25) ein Zyklon (26) und ein Filter (27) angeschlossen sind.
14. Vorrichtung nach Anspruch 13,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Filterausgang (30) unter Zwischenschaltung eines Sauggebläses (31) mit einem Abluftkamin (32) in Verbindung steht.





Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

**EP 91 11 1378**

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                      |                             |                                                            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                                                                                                  | Betrifft Anspruch           | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)                   |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | FR-A-1 414 313 (TH.GOLDSCHMIDT)<br>* das ganze Dokument *<br>— — —                                                                                                                                   | 1-6,10                      | C 01 B 13/32<br>C 01 G 19/02<br>C 01 G 3/02<br>C 01 G 9/02 |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 90, no. 26, Juni 1979, Columbus, Ohio, US; abstract no. 206682R, ISHIGAKI 'oxide production ' Seite 162 ;<br>* Zusammenfassung & JP-A-78 149 897 (ISHIGAKI) *<br>— — —      |                             |                                                            |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 99, no. 24, 1983, Columbus, Ohio, US; abstract no. 197370U, VESSANI 'mettalic oxide production ' Seite 134 ;<br>* Zusammenfassung & BR-A-8 204 236 (VESSANI) *<br>— — — — — |                             |                                                            |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                      |                             | RECHERCHIERTE<br>SACHGEBIETE (Int. Cl.5)                   |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                      |                             | C 01 B<br>C 01 G                                           |
| Recherchenort                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                      | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer                                                     |
| Den Haag                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                      | 23 Oktober 91               | LIBBERECHT-VERBEECK                                        |
| <b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b><br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : nichtschriftliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur<br>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br><br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br><br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |                                                                                                                                                                                                      |                             |                                                            |